

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-295051

(43)Date of publication of application : 20.10.1992

(51)Int.Cl.

C04B 35/49
H01B 3/12
H01L 41/187

(21)Application number : 03-084645

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 25.03.1991

(72)Inventor : YAMANAKA SEIJI
YAMAMOTO TAKASHI
TAKENAKA TADASHI
KAMIYAMA MAMORU

(54) PZT CERAMIC COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the mechanical strength of PZT ceramics used as an electronic material such as a dielectric, piezoelectric, pyroelectric or insulating material without deteriorating the functional characteristics such as the piezoelectric characteristics.

CONSTITUTION: PZT ceramics represented by a chemical formula $Pb_{1.01}-(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3+0.5mol\%Nb_2O_5$ is prepd. and 0.5 to <5wt.% bismuth sodium titanate forming a liq. phase at a temp. close to the sintering temp. of the PZT ceramics is added to 100wt.% of the PZT ceramics.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 4 - 2 9 5 0 5 1

(43) 公開日 平成 4 年 (1992) 10 月 20 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/49				
H 0 1 B 3/12	3 0 1			
H 0 1 L 41/187				

審査請求 *

(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平 3-84645

(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 3 月 25 日

(71) 出願人 999999999
三菱マテリアル株式会社

*

(72) 発明者 *

*

(54) 【発明の名称】 P Z T 系セラミックス組成物

(57) 【要約】 本公報は電子出願前の出願データであるため要約のデータは記録されません。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式 $Pb_{1-x}O_{1-y}(Zr_{0.5-3}Ti_{0.4-7})O_{3+0.5m}0.1\%Nb_{2O_5}$ で表されるPZT系材料100重量%に0.5重量%以上5重量%未満のビスマスナトリウムタイタネートを添加したPZT系セラミックス組成物。

【請求項2】 ビスマスナトリウムタイタネートが化学式 $(Bi_{1-x}/_{2}Na_{1-x}/_{2})TiO_3$ で表される請求項1記載のPZT系セラミックス組成物。 10

【請求項3】 ビスマスナトリウムタイタネートが化学式 $(Bi_{1-x}/_{2}Na_{1-x}/_{2})_{0.8-8}(Sr_{1-x}/_{2}Pb_{1-x}/_{2})_{0.1-2}TiO_3$ で表される請求項1記載のPZT系セラミックス組成物。

【請求項4】 ビスマスナトリウムタイタネートが化学式 $(Bi_{1-x}/_{2}Na_{1-x}/_{2})_{0.8-8}(Pb_{1-x}/_{2}Ca_{1-x}/_{2})_{0.1-2}TiO_3$ で表される請求項1記載のPZT系セラミックス組成物。 20

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-295051

(43) 公開日 平成4年(1992)10月20日

(51) Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/49	Y	7310-4G		
H 0 1 B 3/12	3 0 1	9059-5G		
H 0 1 L 41/187		7342-4M	H 0 1 L 41/ 18	1 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-84645

(22) 出願日 平成3年(1991)3月25日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 山中 清二

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三

菱マテリアル株式会社セラミックス研究所

内

(72) 発明者 山本 孝

神奈川県横須賀市走水2丁目26番J-304

号

(72) 発明者 竹中 正

千葉県柏市西町5番9号

(74) 代理人 弁理士 須田 正義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 P Z T系セラミックス組成物

(57) 【要約】

【目的】 誘電体材料、圧電材料、焦電材料、絶縁材料等の電子材料に使用されるP Z T系材料の圧電特性をはじめとする機能的な特性を損うことなくこのセラミックスの機械的強度を増大する。

【構成】 化学式 $Pb_{1.01}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 + 0.5mol\%Nb_2O_5$ で表されるP Z T系材料100重量%にこのP Z Tの焼結温度付近で液相を形成する0.5重量%以上5重量%未満のビスマスナトリウムタリタネートを添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式 $Pb_{1-x}(Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_3 + 0.5mol\%Nb_2O_5$ で表されるPZT系材料100重量%に0.5重量%以上5重量%未満のビスマスナトリウムタイタネートを添加したPZT系セラミックス組成物。

【請求項2】 ビスマスナトリウムタイタネートが化学式 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ で表される請求項1記載のPZT系セラミックス組成物。

【請求項3】 ビスマスナトリウムタイタネートが化学式 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.98}(Sr_{1/2}Pb_{1/2})_{0.12}TiO_3$ で表される請求項1記載のPZT系セラミックス組成物。

【請求項4】 ビスマスナトリウムタイタネートが化学式 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.98}(Pb_{1/2}Ca_{1/2})_{0.12}TiO_3$ で表される請求項1記載のPZT系セラミックス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は誘電体材料、圧電材料、

【0002】

【従来の技術】 一般的に、セラミックスは硬度、弾性、耐熱性などに優れ、機械的な部品、或いは電子材料部品として使用されている。しかし、現状では通常のセラミックスの製造法、例えばドクターブレード法、プレス法、押出し法、泥しょう鑄込み法等に基づいて、セラミックスラバーを所定の形状に成形した後、単に焼成するだけでは本来セラミックスが有する上記優れた特性を工学的に十分に引出すことはできない。これはセラミックスにはその焼結体内部に多少なりとも気孔や微小欠陥があり、外力が働いたときに応力が気孔等に集中し破壊を生じるためである。近年、構造体用セラミックスの分野では、高強度、高靱性の特性の得られる機構が明らかにされ、HIP法やセラミックスの微細構造の制御などのセラミックス焼成法に特別な工夫を行うことによって前述のセラミックスの欠点が克服されつつある。

【0003】 しかし、電子材料用セラミックスの分野では、圧電材料のように高周波、高出力領域への利用が拡大しているにもかかわらず、この領域への応用で重要な高強度、高靱性に着目した材料研究は少ない。誘電体材料についても近年の電子部品の小型薄型化に伴い、その機械的強度の向上が望まれているが、これといった対応が採られていないのが現状である。代表的な圧電材料として、チタン酸バリウム($BaTiO_3$)とチタン酸鉛($PbTiO_3$)を主成分としたPT系セラミックス、及びチタン酸鉛とジルコニウム酸鉛($PbZrO_3$)を主成分とし、これに各種の添加剤を混合してなる($PbTiO_3$ - $PbZrO_3$)系のいわゆるPZT系セラミックスなど多結晶

の強誘電性セラミックスが知られている。そして、今日では、超音波探知機や超音波遅延線、弾性表面波用デバイスなどにおいて、使用周波数が高周波になるにつれて高周波領域で比誘電率や誘電損失が小さくまた電気機械結合係数が大きな圧電性セラミックスの開発が強く要望されている。PZT系材料は $Zr:Ti=55:45$ の成分を境にして、正方晶系の相と三方晶の相に分けられ、この相転移点付近での圧電効果が大きい。PZT系材料は $-50\sim 250^\circ C$ の範囲での転移温度がないため優れた圧電材料となっている。 $Zr:Ti=52:48$ の組成物での比誘電率は399、電気機械結合係数は0.529である。PZT系材料は従来の焼結法によれば $1200^\circ C$ 程度の焼成温度で焼結する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、このように有用で機能的な特性に富み、圧電セラミックスとして広範囲に利用されているPZT系材料においても、機械的強度の向上に関しては、圧電出力係数 g_{33} を増加させるために空孔を増加させて多孔質化する研究と併せて、強度が低下しないようにホットプレス法により空孔を減少させる研究とが行われている程度である。この圧電出力係数 g_{33} を増大するために空孔率を50%以上にとると、抗折強度は著しく低下する。そこで、セラミック材料に低温で液相を形成する成分を添加して焼結させるセラミックスの液相焼結法を利用して、電子材料用セラミックスにおいても、焼成時に液相成分でセラミックス粒子を被覆し、セラミックス表面の欠陥を解消してセラミックス焼結体の強度を向上することが考えられる。この方法は、焼結技術自体には特別な工夫は必要でないものの、液相成分となる添加剤を選択しないと、セラミックスの機能的な特性、即ち、誘電特性、圧電特性、焦電性、絶縁性が損われる問題点があった。

【0005】 本発明の目的は、PZT系材料の圧電特性をはじめとする機能的な特性を損うことなくこのセラミックスの機械的強度を増大し得るPZT系セラミックス組成物及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、PZT系セラミックスの焼結温度と同一の温度で液相を形成し、PZT系セラミックスと同じ機能的な特性を有する化合物を添加剤として選択することにより、本発明に到達した。本発明のPZT系セラミックス組成物は、化学式 $Pb_{1-x}(Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_3 + 0.5mol\%Nb_2O_5$ で表されるPZT系材料100重量%に0.5重量%以上5重量%未満のビスマスナトリウムタイタネートを添加したものである。

【0007】 以下、本発明を詳述する。本発明のPZT系材料は $Zr:Ti=53:47$ であって、化学式 $Pb_{1-x}(Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_3 + 0.5mol\%Nb_2O_5$ で表される。この Zr/Ti の組成はMPB (Morpho-

opic Phase Boundary) と呼ばれ、正方晶相と菱面体晶相とが共存していると考えられている。このPZT系材料は PbO と ZrO_2 と TiO_2 と Nb_2O_5 とを混合し、この混合物を仮焼した後、粉碎して粉末の形態で作られる。Pbを1%過剰にするのは焼成時の蒸発を考慮するためである。また0.5mol%の Nb_2O_5 を添加するのは分極を容易にし電気的な特性を安定させるためである。

【0008】一方、ビスマスナトリウムタイタネート(Bi, Na) $_{1/2}\text{TiO}_3$ は比誘電率が小さく、キュリー温度が高く、かつ電気機械結合係数が大きいセラミックスである。このビスマスナトリウムタイタネートは一般式 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}(\text{Sr, Pb, Ca})_x\text{TiO}_3$ で表されるものが好ましい。特に、 $x=0$, $a=b=c=0$ の $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$, $x=0.12$, $a=b=0.5$, $c=0$ の $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.88}(\text{Sr}_{1/2}\text{Pb}_{1/2})_{0.12}\text{TiO}_3$ 又は $x=0.12$, $a=0$, $b=c=0.5$ の $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.88}(\text{Pb}_{1/2}\text{Ca}_{1/2})_{0.12}\text{TiO}_3$ が本発明の目的に合致し、好ましい。また、特開平1-242464号公報に開示されるように、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ に、改質成分として SrTiO_3 , PbTiO_3 又は CaTiO_3 のいずれか1種又は2種以上を添加したものをを用いてもよい。これらに添加により、抗電界が大きいビスマスナトリウムタイタネートを容易に分極でき、1000~1100℃の比較的低温で容易に緻密化することができる。このビスマスナトリウムタイタネート焼結体は誘電率が250以下、キュリー温度が300℃程度、電気機械結合係数も大きい特長があり、高周波用の特殊な圧電セラミックスにも使用できるものである。

【0009】上述したビスマスナトリウムタイタネートはPZT系材料とほぼ同じか若干低い温度で焼結し、PZT系材料と同じ圧電材料である。このビスマスナトリウムタイタネートはPZT系材料100重量%に0.5重量%以上5重量%未満添加される。0.5重量%未満であると、本発明の効果が発揮されず、5重量%以上になると電気機械結合係数をはじめとするPZTの機能的な特性が低下がするようになる。

【0010】

【作用】PZT系材料に上記所定量のビスマスナトリウムタイタネートを添加することにより、PZT系材料の焼成時にビスマスナトリウムタイタネートが液相を形成し、粒界にビスマスナトリウムタイタネート相を形成させる。この液相の形成によりPZT粒子がフレキシブルに動くことができ、また空孔も動きやすくなるため、従来の焼結体に比べて緻密化が早くなり、欠陥も少なくなる。この結果、外力が加わり応力が集中したときに破壊が起こる確率を低減でき、機械的強度を向上させることができる。またビスマスナトリウムタイタネートは液相状態ではPZT粒子と反応せず、PZTの圧電特性を直

接支配するものではないが、PZT粒子の粒界に残存した場合には、ビスマスナトリウムタイタネート自体が圧電体であるため、PZT系材料の圧電特性の低下は抑制される。ビスマスナトリウムタイタネートの添加により、抗電界が大きくなって問題を生じる場合には、前述したように、抗電界を小さくするための SrTiO_3 , PbTiO_3 又は CaTiO_3 のいずれか1種又は2種以上を改質成分として添加すればよい。

【0011】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、代表的な圧電材料であるPZT系材料にこのセラミックスの焼結温度付近で液相を形成し、このセラミックスと同じ機能的な特性を有する化合物、即ち、同じく圧電材料として知られるビスマスナトリウムタイタネートを第2成分として添加することにより、PZTの機能的な特性、圧電特性を損うことなくこのセラミックスの機械的強度を向上させることができる。本発明によりPZTの焼結体の機械的強度は従来の方法で製造されるPZTセラミックスの機械的強度より著しく強化され、電子セラミックスでは圧電材料のように高周波、高出力領域への利用拡大が可能になる。また誘電体材料としてのPZT系材料についても、近年の電子部品の小型薄型化に伴い、その機械的強度の向上が求められているが、本発明の組成物を用いれば、その目的を達成することができる。

【0012】

【実施例】次に本発明の具体的な態様を示すために、本発明の実施例を比較例とともに説明する。以下に述べる実施例は本発明の技術的範囲を限定するものではない。

＜実施例1＞まず、化学式 $\text{Pb}_{1-x}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 + 0.5\text{mol}\%\text{Nb}_2\text{O}_5$ で表されるPZT系材料粉末を調製した。出発原料としていずれも99%以上の高純度の金属酸化物 PbO と ZrO_2 と TiO_2 と Nb_2O_5 を用意し、これらを所定の組成になるように配合した後、ボールミルで混合した。この混合物を900℃で2時間仮焼した後、粉碎してPZT系材料粉末を得た。次に、一般式 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}(\text{Sr, Pb, Ca})_x\text{TiO}_3$ で表されるビスマスナトリウムタイタネートのうち、次の組成の各粉末を調製した。

No. 1: $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$
No. 2: $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.88}(\text{Pb}_{1/2}\text{Ca}_{1/2})_{0.12}\text{TiO}_3$

この出発原料として試薬特級の Bi_2O_3 と Na_2CO_3 と SrCO_3 と PbO と TiO_2 を用意し、これらを所定の組成になるように配合した後、ボールミルで混合した。この混合物を800℃で1時間仮焼した後、粉碎してビスマスナトリウムタイタネート粉末を得た。PZT系材料粉末100重量%とするとき、これに対して0.5重量%のビスマスナトリウムタイタネート粉末を添加し、ボールミルにより仕上粉碎を行った。この仕上げ粉に、

バインダーとしてポリビニルアルコールを粉に対し2.5重量%となるように溶液でそれぞれ加え、造粒した。直径25mm、厚み1mmの円板になるよう1000kg/cm²の圧力でプレス成形を行った。500℃で10時間脱バインダーを行った後、マグネシアセッター内で焼成し、PZT系セラミックス焼結体を得た。焼成温度は1150℃、1175℃、1200℃でそれぞれ2時間とした。

【0013】＜実施例2＞実施例1と同じPZT系材料粉末に実施例1と同じビスマスナトリウムタイタネート粉末を1.0重量%添加した以外は実施例1と同様に焼結体を得た。

*＜比較例1＞実施例1と同じPZT系材料粉末に実施例1と同じビスマスナトリウムタイタネート粉末を5.0重量%添加した以外は実施例1と同様に焼結体を得た。

＜比較例2＞実施例1と同じPZT系材料粉末にビスマスナトリウムタイタネート粉末を添加しないで、実施例1と同様に焼結体を得た。

【0014】＜測定と結果＞上記実施例及び比較例で作製したセラミックス焼結体について、電気機械結合係数及び抗折強度を測定した。その結果を表1に示す。

【0015】

* 【表1】

	焼結体の組成	添加量(%)	電気機械結合係数(Kp)			抗折強度(kg/cm ²)		
			焼成温度(℃)			焼成温度(℃)		
			1150	1175	1200	1150	1175	1200
実施例1	PZT+No.1	0.5	0.64	0.64	0.64	893	893	758
実施例2	"	1.0	0.62	0.62	0.62	1044	966	893
比較例1	"	5.0	0.48	0.37	0.46	893	893	893
実施例1	PZT+No.2	0.5	0.64	0.62	0.59	874	1026	974
実施例2	"	1.0	0.62	0.60	0.58	—	—	—
比較例1	"	5.0	0.45	0.43	0.45	—	—	—
比較例2	PZT	0	0.67	0.67	0.67	893	893	893

【0016】PZT+No.1については、ビスマスナトリウムタイタネートの添加量0.5重量%（実施例1）から1.0重量%（実施例2）において電気機械結合係数が無添加（比較例2）の0.67に比べて0.64から0.62に低下するのに対し、抗折強度は893kg/cm²から最大1044kg/cm²に増加した。変化した割合は電気機械結合係数が7.5%低下したのに対し、抗折強度は17%増加した。PZT+No.2

についても同様の効果が認められた。電気機械結合係数のこの程度の低下は実用上問題ないと考えられる。ビスマスナトリウムタイタネートの添加量が5.0重量%の場合（比較例1）及びビスマスナトリウムタイタネートを添加しない場合（比較例2）には、いずれも抗折強度が893kg/cm²と低く、また添加量が5.0重量%の比較例1では、電気機械結合係数の低下が大きくなり、実用上問題が起こり易くなる。

フロントページの続き

(72)発明者 上山 守

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三
菱マテリアル株式会社セラミックス研究所
内